

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/000403

20.01.04

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 1月20日

出願番号
Application Number: 特願2003-011687
[ST. 10/C]: [JP2003-011687]

出願人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

REC'D 05 MAR 2004

WIPO

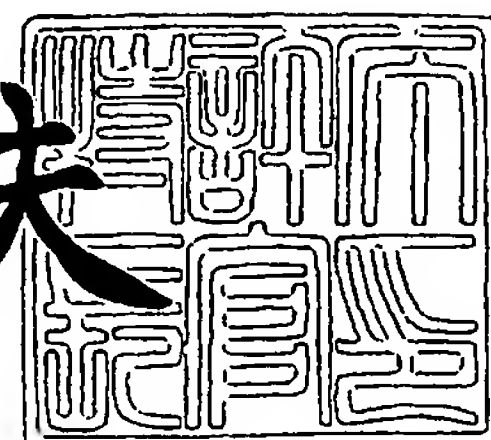
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3010905

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-285

【提出日】 平成15年 1月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J109/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 北原 静夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝公園二丁目 4 番 1 号 ゼオン化成株式会社内

【氏名】 前田 耕一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【代理人】

【識別番号】 100101203

【弁理士】

【氏名又は名称】 山下 昭彦

【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

【識別番号】 100104499

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 達人

【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

【識別番号】 100108800

【弁理士】

【氏名又は名称】 星野 哲郎

【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 131924

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体。

【請求項 2】 共役ジエン重合体環化物の誘導体が、極性基含有化合物を用いる変性反応で共役ジエン重合体環化物に極性基が導入されたものである請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材の表面に、乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、非極性のポリマーからなるポリマー基材であっても、該基材と化学的気相成長法や真空蒸着法等の乾式成膜法により積層された薄膜との密着性に優れる積層体およびその製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、プラスチック成形品に金属を蒸着させた金属蒸着製品は、優れた装飾性、ガスバリア性および光遮断性を有することから、広く食品容器等に用いられ、また、プラスチックフィルムに酸化珪素膜を蒸着した積層フィルムは、透明性を有しかつガスバリア性の高い包装材等に用いられている。

しかしながら、ポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂等の非極性のポリマーを原料とした場合、蒸着された薄膜の密着性に劣り、剥離しやすいといった問題があった。

【 0 0 0 3 】

このような問題点を解決するために、プラスチック成形品もしくはプラスチックフィルム表面を、コロナ放電、火炎放射、放射線照射等により物理的に粗面処理を施し、これによるアンカー効果を用いて蒸着された薄膜との密着性を向上させる方法が知られている。さらに粗面処理を施した表面に、ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂などの極性を有する重合体を塗布した後、蒸着する方法も知られている。しかしながら、このような方法を用いても、蒸着された薄膜の密着性は不十分であった。

【 0 0 0 4 】

また、プラスチック材料に添加剤を配合することにより蒸着膜との密着性を向上させる方法も提案されている。例えば、無水マレイン酸をグラフト重合させた無水マレイン酸変性ポリプロピレンをポリプロピレンに配合する方法（特許文献 1）や、酸化マグネシウムおよび珪酸マグネシウムを結晶性のプロピレン- α -オレフィン共重合体に配合する方法（特許文献 2）が挙げられる。

しかしながら、これらの方法では添加剤を均一に分散させることが困難であり、プラスチック材料と蒸着膜との密着性にムラが生じ易く、かつ、蒸着された薄膜の密着性は満足いくものではなかった。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特開昭 5 0 - 6 1 4 6 9 号公報

【特許文献 2】

特開平 8 - 1 0 4 9 7 7 号公報

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、非極性のポリマーからなるポリマー基材であっても、該基材と化学的気相成長法や真空蒸着法等の乾式成膜法により積層された薄膜との密着性に優れる積層体およびその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、環化ゴムをポリマー基材に配合することにより、ポリマー基材と該基材表面に乾式成膜法により積層された薄膜との密着性を著しく改善できることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして本発明によれば、以下の発明1～3が提供される。

1. 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体。

2. 前記共役ジエン重合体環化物の誘導体が、極性基含有化合物を用いる変性反応で共役ジエン重合体環化物に極性基が導入されたものである請求項1に記載の積層体。

3. 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材の表面に、乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする積層体の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の積層体は、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する。

【0010】

本発明で用いる環化ゴムの環化率は、通常、10%以上、好ましくは40～95%、より好ましくは60～90%である。環化率をこの範囲にすると、薄膜の密着性を改善する特性が良好になる。

ここで、環化率とは、プロトンNMR分析により共役ジエン重合体の環化反応前後における二重結合由来のプロトンのピーク面積をそれぞれ測定し、環化反応前を100とした時の環化物中に残存する二重結合の割合を求め、計算式＝ $(100 - \text{環化物中に残存する二重結合の割合})$ により表される値である。

【0011】

環化ゴムの重量平均分子量は、GPC（標準ポリスチレン換算値）での測定値で、通常、1,000～1,000,000、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは30,000～300,000の範囲である。環化ゴムの重量平均分子量（Mw）が過度に小さいと、薄膜の密着性が低下する傾向にあり、逆に過度に大きいと均一な膜厚のプライマー層を形成しにくくなる傾向にある。

【0012】

環化ゴムのガラス転移温度（T_g）は、特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択出来るが、通常、-50～200℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは20～90℃、特に好ましくは30～70℃の範囲である。環化ゴムのT_gが、これらの範囲を超える場合は取扱い性に問題が生じる場合がある。

【0013】

環化ゴムの環化度（n）、すなわち環のつながりは、通常、n=1～3の範囲である。環化ゴムのゲル量は、通常、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるが、実質的にゲルを有しない環化ゴムであることが特に好ましい。ゲル量が多い環化ゴムを配合したポリマー基材は、その表面の平滑性が低下したり、薄膜の密着性が劣ったりする場合がある。

【0014】

共役ジエン重合体環化物は、共役ジエン単量体、または共役ジエン単量体及び共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体を（共）重合させた共役ジエン重合体を、酸触媒の存在下に環化させて得られるものである。

【0015】

共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエンなどが挙げられる。これらの単量体は、単独でも2種類以上を組み合わせ用

いてもよい。

【0016】

共役ジエン単量体と共重合可能な他の単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルー*p*-メチルスチレン、*o*-クロルスチレン、*m*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、*p*-ブロモスチレン、2-メチルー1,4-ジクロルスチレン、2,4-ジブロモスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの鎖状オレフィン単量体；シクロペンテン、2-ノルボルネンなどの環状オレフィン単量体；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの非共役ジエン単量体；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）クリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。これらの単量体は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】

共役ジエン重合体における共役ジエン単量体単位の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択されるが、通常、40モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。この含有量が少ないと、環化率を上げることが困難になり、所期の物性改善効果が得にくい傾向にある。

【0018】

共役ジエン重合体の重合方法は常法に従えばよく、例えば、チタンなどを触媒成分として含むチーグラ系重合触媒、アルキルリチウム重合触媒、またはラジカル重合触媒などの従来公知の触媒を用いて、溶液重合または乳化重合により行われる。

【0019】

かかる共役ジエン重合体の具体例としては、天然ゴム（NR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリイソプレングム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、イソプレン-イソブチレン共重合ゴム（IIR）、エチレン-プロピレ

ンジエン系共重合ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム (BIR) 等を挙げることができ、なかでも、ポリイソプレンゴム (IR) およびポリブタジエンゴム (BR) が好ましい。

【0020】

共役ジエン重合体の環化は、通常、共役ジエン重合体を炭化水素系溶媒中に溶解し、酸触媒の存在下で反応させることにより行われる。

酸触媒は、環化反応に通常用いられるものであればよく、例えば、硫酸；フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機スルホン酸、およびこれらの無水物またはアルキルエステルなどの有機スルホン酸化合物；三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアンモニウムクロリド、臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、六塩化タングステン、塩化鉄などの金属ハロゲン化物類；などが挙げられる。これらの酸触媒は、単独でも、2種以上を併用して用いてもよい。なかでも、有機スルホン酸化合物が好ましく、p-トルエンスルホン酸がより好ましい。

【0021】

酸触媒の使用量は、共役ジエン重合体100重量部当たり、通常、0.05～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは0.3～2重量部である。

【0022】

反応に用いる炭化水素系溶媒としては、環化反応を阻害しないものであれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；などが挙げられ、なかでも、沸点が70℃以上のものが好ましい。また、共役ジエン重合体の重合反応に用いられる溶媒をそのまま用いることもでき、この場合は、重合が終了した重合反応液に酸触媒が加えられる。

溶媒の使用量は、共役ジエン系重合体の固形分濃度が、通常、5～60重量%、好ましくは20～40重量%となる範囲である。

【0 0 2 3】

環化反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、とくに乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分由来の副反応を抑えることができる。

また、反応温度や反応時間は常法に従えばよく、反応温度は、通常、5 0 ～ 1 5 0 ℃、好ましくは 8 0 ～ 1 1 0 ℃であり、反応時間は、通常、0 . 5 ～ 1 0 時間、好ましくは 2 ～ 5 時間である。

【0 0 2 4】

以上のようにして得られた共役ジエン重合体環化物は、通常、常法により、環化触媒を不活性化した後、環化触媒残渣を除去し、不活性溶媒を除去して、固形物として取得する。

【0 0 2 5】

前記共役ジエン重合体環化物の誘導体としては、極性基含有化合物を用いる変性反応で前記共役ジエン重合体環化物に極性基を導入したものが好ましい。

【0 0 2 6】

変性反応に使用する極性基含有化合物は、共役ジエン重合体環化物に極性基を導入することができる化合物であれば特に限定されるものではなく、例えば、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、チオール基、エステル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、シリル基、ハロゲンなどの極性基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

極性基としては、薄膜の密着性の改良効果に優れる点で、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基、エステル基、エポキシ基、アミノ基が好ましく、酸無水物基、カルボキシル基、水酸基がより好ましい。

【0 0 2 7】

酸無水物基またはカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸、ノルボルネンジカルボン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などのエチレン性不飽和化合物が挙げられ、なかでも、無水マレイン酸が反応性、経済性の点で賞用される。

【0028】

水酸基を含有する化合物としては、例えば、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピルなどの不飽和酸のヒドロキシアルキルエステル類；N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミドなどのヒドロキシル基を有する不飽和酸アミド類；ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール-プロピレングリコール) モノ (メタ) クリレートなどの不飽和酸のポリアルキレングリコールモノエステル類；グリセロールモノ (メタ) アクリレートなどの不飽和酸の多価アルコールモノエステル類；などが挙げられ、これらの中でも、不飽和酸のヒドロキシアルキルエステル類が好ましく、特にアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0029】

その他の極性基を含有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0030】

極性基含有化合物を共役ジエン重合体環化物に導入する方法は特に限定されないが、エチレン性不飽和化合物を付加する場合には、一般にエン付加反応またはグラフト重合反応と呼ばれる公知の反応に従えばよい。

この付加反応は、共役ジエン重合体環化物と極性基含有化合物とを、必要に応じてラジカル発生剤の存在下に反応させることによって行われる。ラジカル発生剤としては、例えば、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシドベンゾエート、メチルエチルケトンパーオキシドなどのパーオキシド類；ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) などのアゾニトリル類；などが挙げられる。

【0031】

付加反応は、固相状態で行なっても、溶液状態で行なってもよいが、反応制御がし易い点で、溶液状態で行なうことが好ましい。使用される溶媒としては、例えば、前述したような環化反応における炭化水素系溶媒と同様のものが挙げられる。

【0 0 3 2】

極性基含有化合物の使用量は、適宜選択されるが、導入された極性基の比率が、変性後の環化ゴム 1 0 0 g あたり、通常、0. 1 ~ 2 0 0 ミリモル、好ましくは 1 ~ 1 0 0 ミリモル、より好ましくは 5 ~ 5 0 ミリモルとなるような範囲である。

【0 0 3 3】

極性基を導入する反応は、加圧、減圧または大気圧いずれの圧力下でも行うことができるが、操作の簡便性の点から大気圧下で行うことが望ましく、なかでも乾燥気流下、とくに乾燥窒素や乾燥アルゴンの雰囲気下で行うと水分由来の副反応が抑えることができる。

また反応温度や反応時間は常法に従えばよく、反応温度は、通常、3 0 ~ 2 5 0 °C、好ましくは 6 0 ~ 2 0 0 °C であり、反応時間は、通常、0. 5 ~ 5 時間、好ましくは 1 ~ 3 時間である。

【0 0 3 4】

環化ゴムは、さらに必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤などの添加剤を含有してもよい。

【0 0 3 5】

本発明に用いるポリマー基材は、ポリマー成形材料に前記の環化ゴムが配合されたものである。環化ゴムの配合量は、ポリマー成形材料 1 0 0 重量部に対して、通常、0. 1 ~ 5 0 重量部、好ましくは 0. 5 ~ 2 0 重量部、より好ましくは 1 ~ 1 0 重量部である。配合量が少なすぎると薄膜の密着性が劣る傾向にあり、逆に多すぎるとポリマー基材の機械的強度を低下させる場合がある。

【0 0 3 6】

前記のポリマー成形材料を構成するポリマーとしては、例えば、熱可塑性樹脂

、硬化性樹脂、エラストマーなどが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

熱可塑性樹脂としては、例えば、炭化水素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラート樹脂、ポリアリレート樹脂などを挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

硬化性樹脂としては、例えば、例えば、アクリル樹脂、フェノール樹脂、クレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フラン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

硬化様式としては、例えば、紫外線や電子線などの活性照射線を照射することにより硬化するもの、触媒の存在下、熱を加えることにより単量体を重合させて硬化させるもの、2液を混合した後、加熱して硬化させるものなどが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

エラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの加硫ゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

前記のポリマーの中でも、非極性のポリマーからなるポリマー基材において、薄膜の密着性が著しく改善される。このような非極性のポリマーとしては、炭化水素系樹脂が挙げられ、なかでも鎖状オレフィン系樹脂および環状オレフィン系樹脂であることが好ましい。

【 0 0 4 1 】

鎖状オレフィン系樹脂としては、具体的には、エチレン、プロピレン、ブテンなどの炭素数 2 ～ 4 を有する α -オレフィンの単独重合体または共重合体を挙げることができる。なかでも、汎用性のある点から、ポリエチレンおよびポリプロ

ピレン樹脂が好ましく、ポリプロピレン樹脂がより好ましい。

【0042】

ポリプロピレン樹脂としては、プロピレンを主成分とする単量体を重合して得られる重合体または共重合体であれば、特に限定されるものではなく、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体、プロピレン-エチレン- α -オレフィン三元共重合体などが挙げられる。

【0043】

環状オレフィン系樹脂としては、特開平7-231928号公報に記載のノルボルネン系樹脂等を挙げることができる。このようなノルボルネン系樹脂は、少なくともノルボルネン系単量体を含むものを重合したものであり、例えば、(i) ノルボルネン系単量体の開環(共)重合体、及び必要に応じてマレイン酸付加、シクロペンタジエン付加のごときポリマー変性を行なったもの、(ii) 前記の(i)を水素添加した樹脂、(iii) ノルボルネン系単量体を付加型重合させた樹脂、(iv) ノルボルネン系単量体とエチレンや α -オレフィンなどのオレフィン系単量体と付加型共重合させた樹脂などが挙げることができる。重合方法および水素添加方法は、常法により行なうことができる。

【0044】

ノルボルネン系単量体としては、例えば、ノルボルネン、およびそのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等、およびこれらのハロゲン等の極性基置換体；ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；ジメタノオクタヒドロナフタレン、そのアルキルおよび/またはアルキリデン置換体、およびハロゲン等の極性基置換体、例えば、6-メチル-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチル-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6-エチリデン-1,4:5,8-ジメタノー-1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロナフタレン、6

ークロロー1, 4:5, 8-ジメタノー1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-
オクタヒドロナフタレン、6-シアノー1, 4:5, 8-ジメタノー1, 4, 4
a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-ピリジルー1, 4:
5, 8-ジメタノー1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタ
レン、6-メトキシカルボニルー1, 4:5, 8-ジメタノー1, 4, 4a, 5
, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等；シクロペンタジエンとテトラ
ヒドロインデン等との付加物；シクロペンタジエンの3～4量体、例えば、4,
9:5, 8-ジメタノー3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a-オクタヒド
ロー1H-ベンゾインデン、4, 11:5, 10:6, 9-トリメタノー3a,
4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a, 11, 11a-ドデカヒド
ロー1H-シクロペンタアントラセン；等が挙げられる。

【0045】

本発明に用いることができるノルボルネン系樹脂は、トルエンまたはシクロヘキサンの溶媒によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）法で測定した重量平均分子量が、通常、1,000～1,000,000、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは20,000～100,000の範囲のものが好適に用いられる。重量平均分子量が過度に小さいと、ポリマー基材の物理的強度が劣り、逆に過度に大きいと成形し難くなる場合がある。

【0046】

ノルボルネン系樹脂がノルボルネン系単量体の開環重合体を水素添加して得られるものである場合、その水素添加率は、耐熱劣化性、耐光劣化性などの観点から、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、特に好ましくは99%以上である。

【0047】

上記のポリマーは、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0048】

ポリマー成形材料は、上記のポリマー以外に、必要に応じて、充填剤、帯電防止剤、老化防止剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、着色剤、光線遮断剤

、紫外線吸収剤などの添加剤を含有してもよい。

【0049】

ポリマー成形材料に環化ゴムを配合する方法としては、特に限定されないが、通常、溶融混練する方法が採用される。

【0050】

ポリマー基材の形状としては、特に限定されないが、球状、棒状、円柱状、板状、シート状、フィルム状など、最終製品に応じた種々の形状が挙げられる。

【0051】

ポリマー基材は、通常、従来公知の成形方法によって成形されて用いられる。成形方法としては、例えば、押出成形法、キャスト成形法、カレンダー成形法、真空成形法、射出成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法などが挙げられる。

【0052】

ポリマー基材の成形品としては、例えば、フィルム成形品、射出成形品、押出成形品、真空成形品、ブロー成形品などが挙げられる。なかでも、フィルム成形品および射出成形品が好ましく使用できる。

【0053】

フィルム成形品としては、例えば、押出成形法やキャスト成形法で成形された未延伸フィルムであっても、さらに、この未延伸フィルムを、一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの延伸方法により製造した延伸フィルムであってもよい。なかでも、延伸フィルムが好ましく使用できる。

フィルムの厚みは、用途に応じて適宜選択されるが、通常、 $1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

フィルムの幅や長さは、特に制限なく、適宜用途に応じて選択することができる。

【0054】

本発明における薄膜は、前記のポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層されるものである。

【0055】

本発明において、乾式成膜法とは、通常、金属、金属酸化物、有機物などをガス化して基材表面に成膜する方法をいう。この方法は、物理的成膜法と化学的成膜法とに分類される。

【0056】

物理的成膜法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオン注入法などが挙げられる。

化学的成膜法としては、例えば、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法などの化学的気相成長法（CVD）が挙げられる。

【0057】

薄膜の材質としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ニッケル、ジルコニウム、金、銅、錫、インジウム、チタニウム、クロムなどの金属；酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物；SiN、CrN、TiN、TiAlNなどの金属窒化物； C_xH_y を代表的な組成とするものなどが挙げられる。

【0058】

薄膜の膜厚は、特に限定されないが、通常、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0059】

薄膜の材質を選択することにより、例えば、着色性、隠蔽性、滑り性、ブロッキング防止性、帯電防止性、ガスバリアー性、水蒸気バリアー性、耐水性、親水性、耐摩耗性、防曇性、易筆記性、艶消し性などの機能を有する積層体を得ることができる。

【0060】

薄膜は、ポリマー基材表面の全面に形成されていても、部分的に形成されていても、特定のパターン状に形成されていてもよい。

【0061】

本発明の積層体は、前記薄膜の表面に、さらに、乾式成膜法により該薄膜とは異なる材質の薄膜を1層または複数層形成したものであってもよい。

【0062】

本発明の積層体の製造方法は、共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材の表面に、乾式成膜法により薄膜を積層することを特徴とする。

【0063】

乾式成膜法の条件は、採用する乾式成膜法の種類、薄膜の材質および薄膜の膜厚に応じて、適宜選択すればよい。

【0064】

本発明の積層体は、種々の用途に用いることができ、例えば、バンパー、コーナーバンパー、バンパーエアードムスカート、マッドガード、サイドモール、ホイールキャップ、スポイラー、サイドステップ、ドアミラーベースなどの自動車外装部品；インスツルメントパネル、レバー、ノブ、ダッシュボード、ドアライナーなどの自動車内装部品；コネクター、キャッププラグ、ポット、冷蔵庫、照明器具、オーディオ機器、OA機器などの電気機器部品；カラーボックス、収納ケースなどの日用雑貨品；カップ麺、菓子、野菜などの食品包装やYシャツ、Tシャツ、パンティーストッキングなどの繊維製品包装などのガスバリアー性の包装フィルム材；などとして好適に使用できる。また、金属蒸着を施したフィルムは、防湿性や酸素バリアー性を必要とするポテトチップス等の食品の包装に、特に好適に使用できる。

【0065】**【実施例】**

以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の記載における「部」および「%」は、特に断りのない限り重量基準である。

【0066】

分析および評価は以下のように行なった。

(1) 重合体の重量平均分子量 (M_w)

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー分析により、標準ポリスチレン換算値で、重量平均分子量 (M_w) を求めた。

(2) 環化ゴムの環化率

環化率は、下記 (i) 及び (ii) の文献に記載された方法に準じて、 ^1H -NMR 測定により求めた。

(i) M. a. Golub and J. Heller. Can. J. Chem, 41, 937 (1963)

(ii) Y. Tanaka and H. Sato, J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed., 17, 3027 (1979)

【0067】

(3) 変性環化ゴム中の極性基量

無水マレイン酸で変性した環化ゴムは、付加した無水マレイン酸に由来する酸無水物基と該酸無水物基が加水分解したカルボキシル基を有する。この環化ゴムのフーリエ変換赤外スペクトルを測定し、酸無水物基のピーク強度 ($1760 \sim 1780 \text{ cm}^{-1}$) を測定して、検量線法により酸無水物基の含有量を求めた。同様にカルボキシル基のピーク強度 (1700 cm^{-1}) を測定して、検量線法によりカルボキシル基の含有量を測定した。

水酸基含有化合物で変性した環化ゴムの水酸基価を、「基準油脂分析試験法 (日本油化学協会)」2, 4, 9, 2-83 に記載される方法に準じて測定した。この水酸基価から、変性環化ゴム中の水酸基量を求めた。

【0068】

(4) 密着性 (透過型電子顕微鏡観察)

得られた積層フィルムの断面を透過型電子顕微鏡で観察し、酸化珪素膜の密着性を、以下の基準で判定した。結果を表 1 に示す。

○: 観察される断面全体に亘り、酸化珪素膜の剥がれない。

×: 観察される断面全体に亘り、酸化珪素膜が剥がれている。

【0069】

(合成例 1)

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10 mm 角に裁断したポリイソプレン (シス-1, 4 単位 73%、トランス-1, 4 単位 22%、3, 4-単位 5%、重量平均分子量 174,000) 300 部を、トルエン 700 部とともに仕込んだ (ポリマー濃度 30%)。反応器内を窒素

置換した後、80℃に加温して攪拌下でポリイソプレンをトルエンに完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸（無水）2.07部を投入し、80℃で環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム0.8部を含む25%炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過助剤（ラジオライト）2部添加し、孔径が1 μ mのガラス繊維製のフィルター（GA-100：アドバンテック東洋（株）製）を用いて、触媒残渣を除去した。

この溶液に老化防止剤（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）0.3部を添加した後、160℃でトルエンを除去し、溶液の固形分濃度が70～75重量%になった時点で、フッ素樹脂をコーティングした金属製バットに流し込み、75℃にて減圧乾燥して環化ゴムAを得た。得られた環化ゴムAの分析を行い、結果を表1に示す。

【0070】

（合成例2）

ポリイソプレンとしてシス-1,4単位68%、トランス-1,4単位25%、3,4-単位7%、重量平均分子量92,100のものを使用すること、p-トルエンスルホン酸（トルエン中で、水分量が150ppm以下になるように、還流脱水したもの）の使用量を2.81部に変えること、炭酸ナトリウム1.08部を含む25%炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止すること以外は、合成例1と同様にして環化ゴムBを得た。得られた環化ゴムBの分析を行い、結果を表1に示す。

【0071】

（合成例3）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したポリイソプレン（シス-1,4単位70%、トランス-1,4単位24%、3,4-単位6%、重量平均分子量141,000）300部を、トルエン700部とともに仕込んだ（ポリマー濃度30%）。反応器内を窒素置換した後、80℃に加温して攪拌下でポリイソプレンをトルエンに完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸（無水）2.69部を投入し、80℃で環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム1.03部を含む25%炭酸ナトリウ

ム水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過助剤（ラジオライト）2部添加し、孔径が1 μ mのガラス繊維製のフィルター（GA-100：アドバンテック東洋（株）製）を用いて、触媒残渣を除去した。


この溶液に老化防止剤（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）0.3部を添加した後、160℃でトルエンを除去し、溶液の固形分濃度が70～75重量%になった時点で、無水マレイン酸9部を投入し、180℃で1時間反応させた。反応後、180℃で窒素を流しながら、未反応無水マレイン酸およびトルエンを除去した後、75℃にて減圧乾燥して変性環化ゴムCを得た。得られた変性環化ゴムCの分析を行い、結果を表1に示す。

【0072】

（合成例4）

攪拌機、温度計、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた耐圧反応器に、10mm角に裁断したポリイソプレン（シス-1,4単位68%、トランス-1,4単位25%、3,4-単位7%、重量平均分子量92,100）300部を、トルエン700部とともに仕込んだ（ポリマー濃度30%）。反応器内を窒素置換した後、80℃に加温して攪拌下でポリイソプレンをトルエンに完全に溶解した後、p-トルエンスルホン酸（無水）2.07部を投入し、80℃で環化反応を行った。約4時間後、炭酸ナトリウム0.8部を含む25%炭酸ナトリウム水溶液を投入して反応を停止した。80℃で30分間攪拌後、ろ過助剤（ラジオライト）2部添加し、孔径が1 μ mのガラス繊維製のフィルター（GA-100：アドバンテック東洋（株）製）を用いて、触媒残渣を除去した。

この溶液に老化防止剤（イルガノックス1010：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製）0.3部を添加した後、160℃でトルエンを除去し、溶液の固形分濃度が50～60重量%になった時点で、ヒドロキシエチルアクリレート15部、アゾ系開始剤ACHN（1,1-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル）1.5部を投入し、140℃で1時間反応させた。反応後、140℃で窒素を流しながら、未反応ヒドロキシエチルメタアクリレート及びトルエンを除去したのち、フッ素樹脂をコーティングした金属製バットに流し込み、75℃にて減圧乾燥して、変性環化ゴムDを得た。この変性環化ゴムDの分析を行い、



結果を表 1 に示す。

【0073】

(実施例 1)

環化ゴム A 5 部、ポリプロピレン (F-200S : 出光石油化学株式会社製) 95 部およびイルガノックス 1010 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製) 0.01 部をヘンシェルミキサーで混合し、その後、二軸押出機を用いて、200℃で熔融混練して、ペレットを得た。このペレットを、単軸押出機を用いて、マルチマニホールド型 T ダイから樹脂温度 250℃、冷却ロール温度 30℃の条件で押出し、厚さ 1000 μm のシートを得た。このシートを 125℃に加熱した延伸ロールを用いて縦方向に 5 倍延伸し、次いで、155℃の熱風を循環させたテンター内で横方向に 10 倍延伸し、さらに、70℃で 2 秒間熱固定して二軸延伸フィルムを得た。フィルムの厚みは 25 μm であった。

【0074】

得られたフィルムの表面に、巻取り式真空蒸着装置を使用し、蒸着材料として SiO (住友シチックス (株) 製) を用い、それを高周波加熱方式で蒸発させ、圧力 $8 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ の条件下で、膜厚 25 nm の酸化珪素膜を積層した。

【0075】

得られた積層フィルムにおける酸化珪素膜の密着性を透過型電子顕微鏡観察により評価した。結果を表 1 に示す。

【0076】

(実施例 2 ~ 4)

環化ゴム A を、それぞれ (変性) 環化ゴム B ~ D に代える以外は、実施例 1 と同様にして、酸化珪素膜を積層した積層フィルムを得た。それぞれのフィルムにおける酸化珪素膜の密着性を透過型電子顕微鏡観察により評価した。それらの結果を表 1 に示す。

【0077】

(比較例 1)

環化ゴム A を配合せず、ポリプロピレン (F-200S : 出光石油化学株式会社製) の配合量を 100 部に変える以外は、実施例 1 と同様にして、酸化珪素膜

を積層した積層フィルムを得た。このフィルムにおける酸化珪素膜の密着性を透過型電子顕微鏡観察により評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】


【表 1】

表 1

	実施例				比較例
	1	2	3	4	
(変性)環化ゴム	A	B	C	D	—
重量平均分子量	134, 800	73, 000	113, 800	76, 000	—
環化率(%)	74	75	79	75	—
極性基含有量(mmol/100g)					
酸無水物基	—	—	23	—	—
カルボキシル基	—	—	25	—	—
水酸基	—	—	—	36	—
薄膜の密着性	○	○	○	○	×

【 0 0 7 9 】

表 1 より、環化ゴムを配合しないポリプロピレンの延伸フィルムは、酸化珪素



薄膜との密着性に極めて乏しい積層体である（比較例 1）のに対して、本発明の環化ゴムを配合したポリプロピレンの延伸フィルムは、酸化珪素薄膜との密着性に優れた積層体（実施例 1 ～ 4）となっていることがわかる。

【 0 0 8 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、非極性のポリマーからなるポリマー基材であっても、該基材と化学的気相成長法や真空蒸着法等の乾式成膜法により積層された薄膜との密着性に優れる積層体およびその製造方法が提供される。この積層体は、種々の用途に適用できる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非極性のポリマーからなるポリマー基材であっても、該基材と化学的気相成長法や真空蒸着法等の乾式成膜法により積層された薄膜との密着性に優れる積層体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 共役ジエン重合体環化物またはその誘導体である環化ゴムが配合されたポリマー基材と、前記ポリマー基材の表面に乾式成膜法により積層された薄膜と、を有する積層体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 1 6 8 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

新規登録

住 所
氏 名

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号
日本ゼオン株式会社